

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG CỦA CÁC AMINO AXIT VÀ AXIT TƯƠNG ĐỐI MẠNH TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐIỆN THẾ

Đến tòa soạn 24-10-2019

Trần Thế Ngà, Đào Thị Phương Diệp
Khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

EVALUATION OF ABILITY TO DETERMINE DISSOCIATION CONSTANTS OF AMINO ACIDS AND RELATIVELY STRONG ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION BY POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD

In this study, the dissociation constants of acids such as sulfuric acid (the second dissociation constant), oxalic acid and glutamic acid were determined, through individual potentiometric titration of each studied acid solution. However, the first calculated dissociation constant of oxalic acid differs with the literature value significantly. Moreover, the first dissociation constant of glutamic acid cannot be determined. The result shows that it needs to add strong acid to the studied acid solution for determining acid dissociation constants of amino acids and ones stronger than 10^{-2} of acids ($pK_a < 2$) by the potentiometric titration method.

Keywords: Dissociation constant; sulfuric acid, oxalic acid and glutamic acid; potentiometric titration.

1. MỞ ĐẦU

Hằng số cân bằng (HSCB) của axit oxalic [1] và axit glutamic (là một trong các amino axit) [2] đã được xác định thông qua kỹ thuật chuẩn độ điện thế một dung dịch axit mạnh (HCl) và một dung dịch hỗn hợp gồm axit mạnh (HCl) với axit nghiên cứu (gọi là *kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp*). Kết quả thu được hoàn toàn phù hợp với các tài liệu đã công bố [3], [4]. Tuy vậy, hạn chế của kỹ thuật chuẩn độ này là ngoài việc cần phải pha nồng độ của axit mạnh trong 2 dung dịch chuẩn độ là như nhau, thì khi xử lý số liệu cần phải tính các giá trị V_1 và V_2 – là thể tích của bazơ mạnh cần thêm vào 2 dung dịch phân tích trên để 2 dung dịch này có cùng giá trị pH.

Theo nhận xét trong [1], đối với những axit nghiên cứu có lực axit tương đối lớn ($pK_a \leq 2$) thì việc thêm axit mạnh vào hệ chuẩn độ

nhằm làm giảm độ điện li của axit nghiên cứu, làm giảm pH của hệ, do đó sẽ làm tăng số điểm thực nghiệm để xử lý thống kê, nhờ đó sẽ tăng độ tin cậy của kết quả tính. Vậy vấn đề đặt ra là: i) Đối với các amino axit và các axit có $pK_a < 2$, nếu không thêm axit mạnh vào hệ chuẩn độ, mà chỉ chuẩn độ riêng axit nghiên cứu (gọi là *kỹ thuật chuẩn độ riêng*) thì có khả năng xác định chính xác HSCB của những axit này được không? Trường hợp nào cần sử dụng *kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp*? ii) Cơ sở nào được dùng làm căn cứ để có thể kết luận về tính hợp lý của các kết quả xác định HSCB? Để trả lời các câu hỏi trên, trong bài báo này chúng tôi tiến hành chuẩn độ các dung dịch nghiên cứu là axit glutamic (Glu), axit oxalic và $KHSO_4$ (là các axit có K_{a1} hoặc K_a tương đối lớn).

Riêng với HSO_4^- , để đối chứng kết quả, chúng tôi tiến hành thêm phép *chuẩn độ hỗn*

hợp, tương tự như [1], nhưng cải tiến việc xử lý số liệu, bằng cách chỉ cần tính V_1 theo V_2 để pH của dung dịch HCl (pH_{HCl}) bằng pH đo được của dung dịch hỗn hợp (pH_{hh}).

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Việc thiết lập phương trình tính HSCB của axit nghiên cứu được thực hiện tương tự như trong [5]. Từ điều kiện proton (ĐKP) của phép chuẩn

độ V_0 mL dung dịch đa axit H_mA C_0 (mol/L) bằng V mL dung dịch KOH C (mol/L), sau khi biến đổi ta có:

$$\left(h - \frac{K_w}{h}\right) \cdot \varphi_1 \cdot \frac{V+V_0}{C_0 V_0} + \frac{CV}{C_0 V_0} =$$

$$\frac{h^{m-1} \cdot \varphi_1 \cdot K_{a1} + 2 \cdot h^{m-2} \cdot \varphi_2 \cdot K_{a1} K_{a2} + \dots + m \cdot \varphi_m \cdot \prod_{i=1}^m K_{ai}}{h^m + h^{m-1} \cdot \varphi_1 \cdot K_{a1} + h^{m-2} \cdot \varphi_2 \cdot K_{a1} K_{a2} + \dots + \varphi_m \cdot \prod_{i=1}^m K_{ai}} = \sum_{i=1}^m i \cdot \alpha_{H_{m-i} A^{i-}} \quad (1)$$

Với: K_{ai} là các HSCB nhiệt động từng nấc của đa axit H_mA ; $h = (H^+)$; $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m$ lần lượt là nghịch đảo của hệ số hoạt độ của các ion có điện tích là $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm m$ (được tính theo

phương trình Davies); α_i là phân số nồng độ của cấu tử i .

$$\text{Đặt } Q = \left(h - \frac{K_w}{h}\right) \cdot \varphi_1 \cdot \frac{V+V_0}{C_0 V_0} + \frac{CV}{C_0 V_0} \quad (2),$$

$$\text{khi đó } Q = \frac{h^{m-1} \cdot \varphi_1 \cdot K_{a1} + 2 \cdot h^{m-2} \cdot \varphi_2 \cdot K_{a1} K_{a2} + \dots + m \cdot \varphi_m \cdot \prod_{i=1}^m K_{ai}}{h^m + h^{m-1} \cdot \varphi_1 \cdot K_{a1} + h^{m-2} \cdot \varphi_2 \cdot K_{a1} K_{a2} + \dots + \varphi_m \cdot \prod_{i=1}^m K_{ai}} \quad (3)$$

$$\rightarrow h^m Q = h^{m-1} \cdot \varphi_1 \cdot (1-Q) \cdot K_{a1} + h^{m-2} \cdot \varphi_2 \cdot (2-Q) \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} + \dots + \varphi_m \cdot (m-Q) \cdot \prod_{i=1}^m K_{ai} \quad (4)$$

Như vậy từ số liệu thực nghiệm sẽ tính được giá trị Q theo (2), sau đó hồi qui phương trình (4) sẽ xác định được các HSCB K_{ai} tương tự [5].

Trường hợp tiến hành theo kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp thì biểu thức $Q = \frac{(V_2 - V_1) \cdot (C + C_{01})}{C_{02} \cdot (V_1 + V_0)}$

tương tự [1]

3. THỰC NGHIỆM

3.1. Pha dung dịch:

* 3 dung dịch (kí hiệu là DD) $KHSO_4$ có nồng độ lần lượt là $3,0956 \cdot 10^{-3}$ M (DD₁); $1,2505 \cdot 10^{-2}$ M (DD₂); $2,0066 \cdot 10^{-2}$ M (DD₃); 1 dung dịch HCl $5,8111 \cdot 10^{-3}$ M; 1 dung dịch hỗn hợp gồm HCl $5,8111 \cdot 10^{-3}$ M và $KHSO_4$ $3,0809 \cdot 10^{-3}$ M (DD_{hh}) và dung dịch chuẩn KOH $3,0966 \cdot 10^{-2}$ M. Cả 6 dung dịch này đều được thêm KCl để duy trì lực ion $I = 0,10$.

* 3 dung dịch axit oxalic, nồng độ lần lượt là $1,0026 \cdot 10^{-3}$ M (DD₁); $1,2929 \cdot 10^{-3}$ M (DD₂);

$1,5103 \cdot 10^{-3}$ M (DD₃) và dung dịch thuốc thử KOH $6,8721 \cdot 10^{-3}$ M. Các dung dịch này đều được duy trì lực ion $I = 0,50$ bằng muối KCl.

* 5 dung dịch Glu có nồng độ lần lượt là $9,8672 \cdot 10^{-4}$ M (DD₁); $1,4801 \cdot 10^{-3}$ M (DD₂); $1,9734 \cdot 10^{-3}$ M (DD₃); $2,4668 \cdot 10^{-3}$ M (DD₄); $2,9602 \cdot 10^{-3}$ M (DD₅) và dung dịch chuẩn KOH $1,2593 \cdot 10^{-2}$ M. Cả 5 dung dịch nghiên cứu và dung dịch thuốc thử KOH đều được duy trì lực ion $I = 0,50$ bằng muối KCl.

3.2. Chuẩn độ điện thế

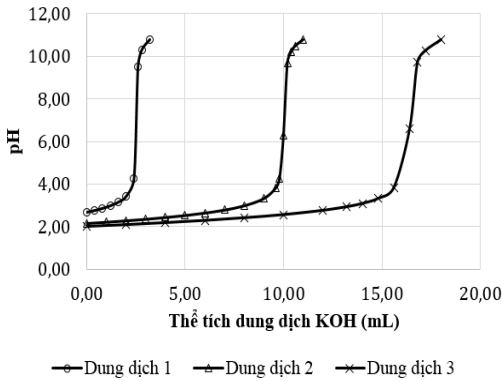
Các điều kiện thực nghiệm, các bước chuẩn độ được thực hiện tương tự [5]. Mỗi dung dịch được chuẩn độ lặp lại 2 lần để lấy giá trị pH trung bình.

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

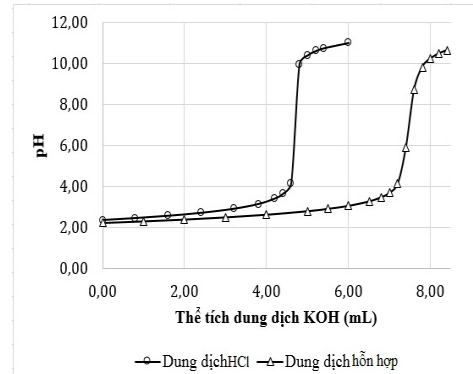
Từ kết quả chuẩn độ điện thế 25,00 mL các dung dịch $KHSO_4$; 25,00 mL dung dịch HCl; 25,00 mL dung dịch hỗn hợp (HCl + $KHSO_4$) bằng dung dịch KOH $C = 3,0966 \cdot 10^{-2}$ M;

chuẩn độ 20,00 mL các dung dịch $H_2C_2O_4$ bằng dung dịch KOH $C = 6,8721 \cdot 10^{-3} M$ và chuẩn độ 20,00 mL các dung dịch Glu bằng dung dịch KOH $C = 1,2593 \cdot 10^{-2} M$, chúng tôi vẽ các đường cong chuẩn độ (hình 1, 2, 3, 4), xác định gần đúng khoảng pH của bước nhảy

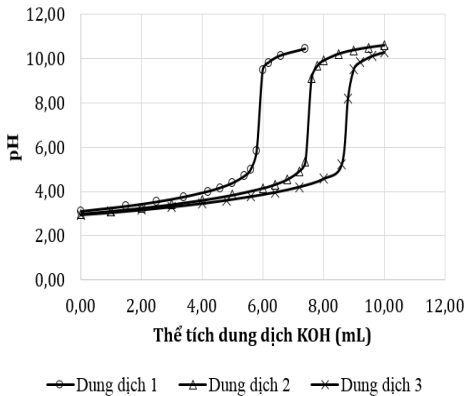
chuẩn độ (BNCD), tính thể tích của thuốc thử đã tiêu thụ (V_{TD}) tại điểm tương đương, từ đó tính tỉ lệ số mol phản ứng giữa KOH và các axit nghiên cứu ($n_{KOH} : n_{AXIT}$). Kết quả thu được, được tóm tắt trong bảng 1.



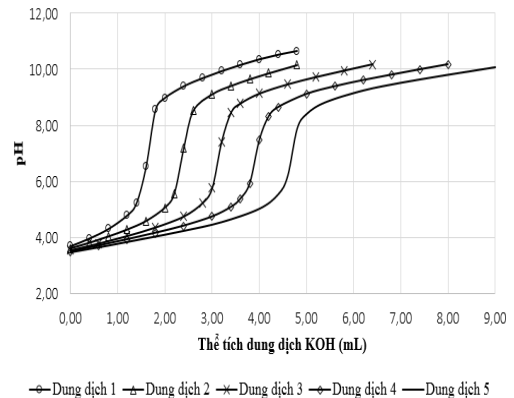
Hình 1: Chuẩn độ 3 dung dịch $KHSO_4$ bằng dung dịch KOH



Hình 2: Chuẩn độ dung dịch HCl và dung dịch hỗn hợp bằng dung dịch KOH



Hình 3: Chuẩn độ 3 dung dịch $H_2C_2O_4$ bằng KOH



Hình 4: Chuẩn độ 5 dung dịch Glu bằng KOH

Bảng 1: Kết quả xác định khoảng BNCD, và tỉ lệ số mol phản ứng giữa KOH và các axit chuẩn độ

DD	Chuẩn độ $KHSO_4$		Chuẩn độ hỗn hợp (HCl + $KHSO_4$)		Chuẩn độ $H_2C_2O_4$		Chuẩn độ Glu	
	V_{TD} (mL)	$n_{KOH} : n_{HSO_4^-}$	V_{TD} (mL)	$n_{KOH} : n_{(HCl+HSO_4^-)}$	V_{TD} (mL)	$n_{KOH} : n_{H_2C_2O_4}$	V_{TD} (mL)	$n_{KOH} : n_{Glu}$
DD ₁	2,50	≈ 1 : 1	7,41	≈ 1 : 1	5,89	≈ 2 : 1	1,54	≈ 1 : 1
DD ₂	10,10	≈ 1 : 1			7,50	≈ 2 : 1	2,36	≈ 1 : 1
DD ₃	16,21	≈ 1 : 1			8,72	≈ 2 : 1	3,13	≈ 1 : 1
DD ₄							3,92	≈ 1 : 1
DD ₅							4,69	≈ 1 : 1
BNCD	pH ≈ 4,0 ÷ 9,5		pH ≈ 4,0 ÷ 9,5		pH ≈ 5,0 ÷ 9,5		pH ≈ 5,5 ÷ 8,5	

Việc xử lí số liệu thực nghiệm thu được của

từng phép chuẩn độ được thực hiện tương tự

[5]. Căn cứ vào khoảng pH của BNCD và tỉ lệ số mol phản ứng giữa KOH và axit nghiên cứu của mỗi phép chuẩn độ, chúng tôi chọn các khu vực pH phù hợp (là khu vực mà hệ thu được là các hệ đệm) và sử dụng phần mềm Excel cũng như hàm Linest trong Excel để xử lí kết quả và giải các phương trình hồi qui, từ đó tính được HSCB của các axit nghiên cứu.

4.1. Xác định hằng số cân bằng nấc 2 của axit sunfuric

Từ hình 1, hình 2, cho thấy: trên đường cong chuẩn độ của 3 phép chuẩn độ dung dịch KHSO₄ và dung dịch hỗn hợp (HCl + KHSO₄) đều chỉ có 1 BNCD. Vì BNCD của 4 phép

chuẩn độ trên đều trong khoảng pH ≈ 4,0 ÷ 9,5 và tỉ lệ số mol các chất phản ứng đều xấp xỉ 1 : 1 (bảng 1), do đó chúng tôi sẽ chọn các giá trị pH trong khu vực pH < 4,0 để tính HSCB của HSO₄⁻, khi đó hệ thu được sẽ là hệ đệm HSO₄⁻ + SO₄²⁻

Kết quả tính HSCB nấc 2 của axit sunfuric theo kỹ thuật chuẩn độ riêng (chỉ chuẩn độ dung dịch KHSO₄) và kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp (chuẩn độ 1 dung dịch HCl và 1 dung dịch hỗn hợp gồm HCl với KHSO₄) được tóm tắt trong bảng 2:

Bảng 2: Kết quả tính HSCB của HSO₄⁻ từ kết quả chuẩn độ điện thế theo 2 kỹ thuật khác nhau

Kỹ thuật chuẩn độ	DD	C _{KHSO₄} (M)	pH	Giá trị Q	pK _a
Kỹ thuật chuẩn độ riêng	DD ₁	3,0956.10⁻³	2,693 ÷ 3,436	0,8486 ÷ 0,9659	2,271 ± 0,003
	DD ₂	1,2505.10 ⁻²	2,160 ÷ 2,712	0,7180 ÷ 0,8976	2,079 ± 0,003
	DD ₃	2,0066.10 ⁻²	2,002 ÷ 2,863	0,6424 ÷ 0,9238	2,065 ± 0,003
Kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp	DD _{hh}	3,0809.10⁻³ (C _{HCl} = 5,8111.10 ⁻³)	2,379 ÷ 2,894	0,8189 ÷ 0,9845	1,998 ± 0,038
Giá trị pK_a theo [3]					1,99

4.2. Xác định hằng số cân bằng của axit oxalic

Tương tự, từ hình 3 và bảng 1 chúng ta thấy: trên các đường cong chuẩn độ dung dịch axit oxalic cũng đều chỉ có 1 BNCD với khoảng pH ≈ 5,0 ÷ 9,5 và số mol thuốc thử tiêu thụ tại ĐTĐ đều bằng khoảng 2 lần số mol của axit nghiên cứu. Điều này có nghĩa là không có khả năng chuẩn độ riêng nấc 1, mà chỉ có thể chuẩn độ tổng 2 nấc đối với axit oxalic, tương tự như axit malic [6]. Như vậy, theo lí thuyết, trong khu vực pH < 5,0 thành phần của hệ thu được

gồm 2 hệ đệm H₂C₂O₄ + HC₂O₄⁻ và HC₂O₄⁻ + C₂O₄²⁻, do đó dự đoán sẽ tính được đồng thời cả 2 giá trị pK_a của axit oxalic từ các giá trị pH đo được trong khu vực này, tương tự [1]. Chính vì vậy chúng tôi tiến hành xử lí số liệu thực nghiệm từ các giá trị pH đo được trong khu vực pH < 5,0 tương tự [6].

Kết quả tính HSCB của axit oxalic từ 3 phép chuẩn độ 3 dung dịch axit có nồng độ khác nhau được ghi trong bảng 3:

Bảng 3: Kết quả tính chỉ số hằng số phân li từng nấc (pK_{ai}) của axit oxalic theo kỹ thuật chuẩn độ riêng

Dung dịch	pH	Giá trị Q	pK _{a1}	pK _{a2}
DD ₁	3,093 ÷ 4,975	1,1657 ÷ 1,9388	0,973 ± 0,193	4,267 ± 0,272
DD ₂	3,114 ÷ 4,698	1,1701 ÷ 1,8906	1,448 ± 0,151	4,256 ± 0,209
DD ₃	3,038 ÷ 4,706	1,1498 ÷ 1,8922	0,848 ± 0,124	4,268 ± 0,174
Giá trị pK_{ai} theo [3]			1,25	4,27
Giá trị pK_{ai} theo [4]			1,271	4,272

4.3. Xác định hằng số cân bằng của axit glutamic (Glu)

Từ hình 4 nhận thấy: trên cả 5 đường cong chuẩn độ 5 dung dịch Glu đều chỉ có 1 BNCĐ với khoảng pH $\approx 5,5 \div 8,5$ nhưng tỉ số mol các chất phản ứng tại ĐTD là $n_{\text{KOH}} : n_{\text{Glu}} \approx 1 : 1$ (bảng 1). Như vậy khi chuẩn độ đến ĐTD thì lượng KOH đã dùng chỉ trung hòa được 1 nấc của Glu, do đó theo qui luật chung, cần phải khảo sát cả 2 khu vực pH

$< 5,5$ và $\text{pH} > 8,5$ để xác định các HSCB của Glu, tương tự [2].

Từ các giá trị pH đo được trong cả 2 khu vực pH trên, chúng tôi tiến hành xử lý số liệu thực nghiệm tương tự [5]. Kết quả tính các giá trị K_{a1} và pK_{a1} của Glu từ các giá trị pH đo được của 5 phép chuẩn độ 5 dung dịch Glu có nồng độ khác nhau theo kỹ thuật chuẩn độ riêng được ghi trong bảng 4 và bảng 5.

Bảng 4. Kết quả xác định các HSCB K_{ai} của axit glutamic trong 2 khu vực $\text{pH} < 5,5$ và $\text{pH} > 8,5$

DD	pH	Giá trị Q	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
DD ₁	3,819 ÷ 4,789	0,3527 ÷ 0,7910	$(-5,75 \pm 0,31) \cdot 10^{-3} < 0$ LOẠI	$(4,93 \pm 0,42) \cdot 10^{-5}$	$(-1,86 \pm 0,57) \cdot 10^{-7} < 0$ LOẠI
	9,211 ÷ 9,811	1,3774 ÷ 1,8053	$(-3,44 \pm 0,17) \cdot 10^{-9} < 0$ LOẠI	$(7,94 \pm 4,35) \cdot 10^{-10}$ Không phù hợp: LOẠI	$(2,37 \pm 1,52) \cdot 10^{-10}$
DD ₂	3,688 ÷ 4,777	0,2880 ÷ 0,7836	$(-9,91 \pm 0,30) \cdot 10^{-3} < 0$ LOẠI	$(5,01 \pm 0,23) \cdot 10^{-5}$	$(-2,39 \pm 0,39) \cdot 10^{-7} < 0$ LOẠI
	8,898 ÷ 10,065	1,1823 ÷ 1,8173	$(-3,78 \pm 0,16) \cdot 10^{-9} < 0$ LOẠI	$(3,15 \pm 1,36) \cdot 10^{-9}$ Không phù hợp: LOẠI	$(1,14 \pm 0,64) \cdot 10^{-10}$
DD ₃	3,604 ÷ 4,941	0,2485 ÷ 0,8391	$(-1,62 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} < 0$ LOẠI	$(5,08 \pm 0,23) \cdot 10^{-5}$	$(-1,81 \pm 0,35) \cdot 10^{-7} < 0$ LOẠI
	8,777 ÷ 10,102	1,1435 ÷ 1,8568	$(-4,87 \pm 0,20) \cdot 10^{-9} < 0$ LOẠI	$(2,94 \pm 1,44) \cdot 10^{-9}$ Không phù hợp: LOẠI	$(1,22 \pm 0,76) \cdot 10^{-10}$
DD ₄	3,551 ÷ 5,076	0,2179 ÷ 0,8736	$(-3,44 \pm 0,15) \cdot 10^{-2} < 0$ LOẠI	$(5,09 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$	$(-1,67 \pm 0,32) \cdot 10^{-7} < 0$ LOẠI
	8,648 ÷ 10,111	1,1199 ÷ 1,8838	$(-6,34 \pm 0,24) \cdot 10^{-9} < 0$ LOẠI	$(3,71 \pm 1,88) \cdot 10^{-9}$ Không phù hợp: LOẠI	$(1,28 \pm 0,81) \cdot 10^{-10}$
DD ₅	3,511 ÷ 5,212	0,1950 ÷ 0,8970	$(-4,64 \pm 3,32) \cdot 10^{-2} < 0$ LOẠI	$(4,93 \pm 0,51) \cdot 10^{-5}$	$(4,78 \pm 23,0) \cdot 10^{-8}$ Không phù hợp: LOẠI
	8,638 ÷ 10,006	1,1034 ÷ 1,8005	$(-6,65 \pm 0,25) \cdot 10^{-9} < 0$ LOẠI	$(6,42 \pm 2,60) \cdot 10^{-9}$ Không phù hợp: LOẠI	$(1,09 \pm 0,57) \cdot 10^{-10}$

Bảng 5: Kết quả tính các giá trị pK của axit glutamic theo kỹ thuật chuẩn độ riêng

DD	pH	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
DD ₁	pH < 5,5	Không xác định được	$4,307 \pm 0,037$	Không xác định được
	pH > 8,5		Không phù hợp	$9,626 \pm 0,279$
DD ₂	pH < 5,5	Không xác định được	$4,300 \pm 0,020$	Không xác định được
	pH > 8,5		Không phù hợp	$9,944 \pm 0,244$
DD ₃	pH < 5,5	Không xác định được	$4,294 \pm 0,020$	Không xác định được
	pH > 8,5		Không phù hợp	$9,915 \pm 0,270$
DD ₄	pH < 5,5	Không xác định được	$4,294 \pm 0,028$	Không xác định được
	pH > 8,5		Không phù hợp	$9,893 \pm 0,276$

DD ₅	pH < 5,5	Không xác định được	4,307 ± 0,045	Không phù hợp
	pH > 8,5		Không phù hợp	9,964 ± 0,228
Giá trị trung bình $\overline{pK_{ai}}$		-	4,300 ± 0,014	9,868 ± 0,116
Giá trị pK_{ai} theo [7]		$pK_{a1} = 2,16$	$pK_{a2} = 4,32$	$pK_{a3} = 9,96$
Giá trị pK_{ai} theo [8]		$pK_{a1} = 2,13$	$pK_{a2} = 4,31$	$pK_{a3} = 9,67$

Nhận xét:

Theo các công trình [2], [5], [6], chúng tôi nhận thấy rằng: kết quả xác định HSCB của các axit sẽ hợp lý nhất khi thành phần của hệ nghiên cứu gồm các hệ đệm và trong mỗi hệ, nồng độ của dạng axit, dạng bazơ liên hợp không quá chênh lệch nhau để đệm năng của hệ không quá nhỏ. Chính vì vậy, từ số liệu thực nghiệm thu được, chúng tôi đều lựa chọn khu vực pH trước hoặc sau BNCD (vùng mà trên đường cong chuẩn độ có pH tăng chậm, ở đó thành phần là các hệ đệm), để tính HSCB của

HSO_4^- , axit oxalic và Glu.

Theo *bảng 2*: khi chuẩn độ riêng 3 dung dịch HSO_4^- có nồng độ khác nhau, thì giá trị pK_a tính được trong khu vực pH trước BNCD tương đối phù hợp nhau. Tuy nhiên từ pH đo được của phép chuẩn độ DD₁ (là dung dịch có $C_{HSO_4^-}$ nhỏ hơn) cho kết quả tính pK_a kém chính xác hơn. Điều này có thể lý giải như sau: ngay trong dung dịch, khi chưa chuẩn độ, HSO_4^- đã bị phân li khá mạnh (thể hiện qua giá trị Q tính được ở *bảng 2*) và khi nồng độ HSO_4^- giảm thì độ điện li của HSO_4^- tăng, do đó trong dung dịch nghiên cứu, nồng độ của SO_4^{2-} tăng, nồng độ HSO_4^- giảm, dẫn đến đệm năng của hệ giảm, sai số thực nghiệm sẽ tăng.

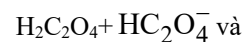
Để khắc phục hạn chế này, chúng tôi tiến hành xác định HSCB của HSO_4^- theo *kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp*, trong đó chúng tôi pha $C_{HSO_4^-}$ trong dung dịch hỗn hợp cũng xấp xỉ bằng $C_{HSO_4^-}$ trong DD₁. So sánh 2 đường cong chuẩn độ DD₁ (*hình 1*) và DD_{hh} (*hình 2*), cho thấy: sự có mặt của HCl trong dung dịch hỗn hợp đã làm cho pH của dung dịch hỗn hợp

giảm ($pH_{hh} < pH_{DD1}$), do đó làm tăng số điểm thực nghiệm khi xử lý thống kê, đồng thời làm giảm độ điện li của HSO_4^- cũng như nồng độ

của SO_4^{2-} , làm đệm năng của hệ hỗn hợp tăng, nên giá trị pK_a tính được theo kết quả chuẩn độ hỗn hợp mắc sai số thực nghiệm ít hơn!

Như vậy, từ *bảng 2* ta thấy, với HSO_4^- (có $pK_a \approx 2$) thì kết quả xác định HSCB theo cả 2 kỹ thuật chuẩn độ đều có thể chấp nhận được, nhưng *kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp* cho kết quả chính xác hơn.

Trường hợp những axit có $pK_a < 2$ thì độ điện li của axit trong dung dịch càng mạnh, do đó *kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp* càng tỏ ra ưu việt hơn. Thật vậy, để xác định HSCB của axit oxalic, trong [1] đã sử dụng *kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp*: khi thêm HCl $9,268.10^{-3}$ M vào dung dịch axit oxalic $4,733.10^{-3}$ M thì pH của hệ đã giảm từ 2,483 xuống còn 2,027 dẫn đến làm tăng số điểm thực nghiệm để xử lý thống kê và quan trọng hơn là làm giảm khả năng phân li của axit oxalic, do đó thành phần của hệ thu được trong khu vực khảo sát (trước BNCD) gồm đủ cả 2 hệ đệm



$HC_2O_4^- + C_2O_4^{2-}$ (thể hiện qua giá trị $Q = \alpha_{HC_2O_4^-} + 2\alpha_{C_2O_4^{2-}}$ tính được trong khoảng $0,946 < Q < 1,899$), do đó trong dung dịch xảy ra 2 cân bằng phân li nấc 1 và nấc 2 của axit oxalic, được đặc trưng bởi 2 hằng số K_{a1} và K_{a2} tương ứng. Chính vì vậy từ các giá trị pH đo được của dung dịch hỗn hợp trong khu vực này đã *tính được đồng thời và chính xác cả 2 giá trị pK_{a1} và pK_{a2}* [1].

Trong khi đó, bằng *kỹ thuật chuẩn độ riêng* chúng tôi đã tiến hành chuẩn độ song song 3 dung dịch axit oxalic có nồng độ khác nhau. Kết quả thu được ở *bảng 3* cho thấy: từ các giá trị pH đo được cũng trong khu vực pH < 5,0 (trước BNCD) của cả 3 phép chuẩn độ, chúng tôi cũng

đều tính được đồng thời cả giá trị pK_{a1} và pK_{a2} , nhưng chỉ có giá trị pK_{a2} xác định được từ 3 phép chuẩn độ riêng biệt là phù hợp nhau và phù hợp với số liệu đã được công bố trong các tài liệu tham khảo [3] và [4], còn giá trị pK_{a1} tính được đều có sự sai lệch so với [3] và [4]. Điều này có thể giải thích như sau: ngay khi chưa chuẩn độ ($V_{KOH} = 0,00$ mL), pH của cả 3 dung dịch axit oxalic đều xấp xỉ bằng 3,0 (hình 3). Từ các giá trị pH đo được trong khoảng $3,0 < pH < 5,0$ của cả 3 phép chuẩn độ, giá trị Q tính được đều dao động trong khoảng từ $1,15 < Q < 1,94$ (bảng 3). Nghĩa là trong khu vực khảo sát hầu như không tồn tại hệ đệm

$H_2C_2O_4 + HC_2O_4^-$ và kết quả xác định các HSCB của axit oxalic đều được hồi qui từ các giá trị pH của chủ yếu 1 hệ đệm $HC_2O_4^- + C_2O_4^{2-}$ (có cân bằng chỉ liên quan trực tiếp đến HSCB K_{a2}), do đó chỉ tính chính xác được giá trị K_{a2} .

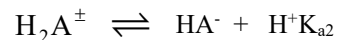
Như vậy có thể khẳng định rằng: phương pháp nghiên cứu chỉ cho phép xác định được chính xác giá trị HSCB của quá trình nào tồn tại chủ yếu trong dung dịch và ảnh hưởng trực tiếp đến pH của hệ đó. Điều này thể hiện rất rõ qua kết quả xác định HSCB của Glu (là một amino axit), tồn tại trong dung dịch dưới dạng ion lưỡng cực H_2A^\pm .

Từ kết quả chuẩn độ độc lập 5 dung dịch Glu có nồng độ khác nhau cho thấy: trên cả 5 đường cong chuẩn độ đều chỉ có 1 BNCD (pH $\approx 5,5 \div 8,5$) và khi chuẩn độ đến ĐTD thì chỉ trung hòa được 1 nấc của Glu ($n_{KOH} : n_{Glu} \approx 1 : 1$), do đó cần phải xử lý số liệu thực nghiệm trong cả 2 khu vực pH trước và sau BNCD để xác định các giá trị HSCB của Glu, tương tự [2]. Theo bảng 4 ta thấy: từ các giá trị pH đo được trong khu vực $pH < 5,5$ của cả 5 dung dịch, K_{a1} và K_{a3} tính được đều âm, chỉ có giá trị K_{a2} xác định được là hợp lý và phù hợp với nhau. Riêng đối với DD₅ giá trị K_{a3} không âm, nhưng không hợp lý, bởi lẽ nếu $K_{a3} = (4,78 \pm 23,0) \cdot 10^{-8}$ (mà $K_{a2} = (4,93 \pm 0,51) \cdot 10^{-5}$) thì sẽ không chuẩn độ riêng được nấc 2, nấc 3 (do $K_{a2}/K_{a3} < 10^4$), và nếu như thế thì tại ĐTD tỉ lệ $n_{KOH} : n_{Glu}$ phải là 2 : 1. Điều này không đúng vì theo kết quả thực nghiệm thì $n_{KOH} : n_{Glu} \approx 1 : 1$, do đó giá trị

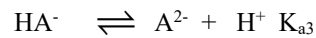
$K_{a3} = (4,78 \pm 23,0) \cdot 10^{-8}$ bị loại!

Tương tự, việc giải phương trình hồi qui trong khu vực $pH > 8,5$ đối với cả 5 trường hợp đều cho kết quả như nhau (bảng 4): trong 3 HSCB chỉ có giá trị K_{a3} xác định được là thỏa mãn; giá trị K_{a1} bị loại vì âm; giá trị K_{a2} tính được, tuy không âm, nhưng cũng đều không hợp lý, bởi vì với $K_{a2} \approx K_{a3} \approx 10^{-10}$ thì trên đường cong chuẩn độ sẽ không có BNCD vì cả 2 HSCB K_{a2} và K_{a3} đều quá nhỏ! Nhưng thực tế có xuất hiện 1 BNCD trên đường cong chuẩn độ (hình 4), vì vậy giá trị K_{a2} mặc dù tính được nhưng cũng bị loại!

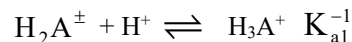
Từ bảng 7 cho thấy: với kỹ thuật chuẩn độ riêng, không có khả năng xác định được pK_{a1} của Glu; 2 giá trị pK_{a2} và pK_{a3} tính được từ 5 phép chuẩn độ độc lập là phù hợp với nhau và phù hợp với các số liệu đã công bố trong [7] và [8]. Điều này có thể lý giải như sau: Glu là axit 3 chức, trong dung dịch Glu có thể tồn tại ở 4 dạng: H_3A^+ , H_2A^\pm , HA^- và A^{2-} . Trong khoảng pH trước BNCD của cả 5 phép chuẩn độ, giá trị Q ($Q = -\alpha_{H_3A^+} + \alpha_{HA^-} + 2\alpha_{A^{2-}}$) tính được là $0,19 \leq Q \leq 0,90$ (bảng 4), chứng tỏ thành phần của hệ trong khu vực này là hệ đệm $H_2A^\pm + HA^-$, cho nên sẽ tính được K_{a2} , là HSCB liên quan trực tiếp đến cân bằng xảy ra trong hệ này:



Ngược lại, trong khu vực $pH > 8,5$ thành phần của hệ là hệ đệm $HA^- + A^{2-}$, ứng với kết quả tính được $1,10 \leq Q \leq 1,90$ (bảng 4), do đó sẽ tính chính xác được hằng số K_{a3} , do trong hệ có quá trình:



Như vậy ở cả 2 khu vực pH khảo sát, trong dung dịch nghiên cứu hầu như không tồn tại cân bằng:



chính vì vậy không tính được K_{a1} .

Từ đó có thể thấy: muốn xác định được giá trị HSCB nấc 1 của Glu nói riêng và của các axit mà trong dung dịch có phản ứng nội phân tử như amino axit nói chung, cần thiết phải sử dụng kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp để tạo thành hệ đệm có chứa cân bằng liên quan đến K_{a1} .

Thật vậy, trong [2] các tác giả đã xác định

thành công cả 3 giá trị HSCB của Glu khi sử dụng *kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp*. Khi thêm HCl vào dung dịch Glu với $C_{HCl} > C_{Glu}$, thu được dung dịch hỗn hợp gồm HCl_{dur} và H_3A^+ . Kết quả thực nghiệm cho thấy, trên đường cong chuẩn độ cũng chỉ có 1 BNCĐ, nhưng tại ĐTD tỉ lệ $n_{KOH} : n_{Glu} \approx 2 : 1$, do đó theo dự đoán lí thuyết cũng như thực tế tính được $-0,4147 < Q < 0,9530$ đã chứng tỏ trong khu vực pH trước BNCĐ, hệ nghiên cứu gồm 2 hệ đệm ($H_3A^+ + H_2A$) và ($H_2A + HA^-$). Chính vì vậy với *kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp* đã cho phép xác định được đồng thời và chính xác pK_{a1} và pK_{a2} từ các giá trị pH đo được trong khu vực này. Và trong khu vực pH sau BNCĐ tính được $1,1440 < Q < 1,9581$ ứng với thành phần chính gồm HA^- và A^{2-} cho nên sẽ xác định được pK_{a3} .

Như vậy có thể thấy: đại lượng Q được biểu diễn theo (3) cho biết phần chất phân tích bị trung hòa, do đó căn cứ vào giá trị Q tính được theo số liệu thực nghiệm trong từng khu vực pH khảo sát (trước, sau BNCĐ) sẽ cho biết thành phần thực tế của hệ thu được. Mặt khác, từ số BNCĐ trên đường cong chuẩn độ và từ tỉ lệ số mol các chất phản ứng, cho phép dự đoán được thành phần lí thuyết của các hệ trong từng khu vực pH khảo sát, nhưng quan trọng hơn là cho phép đánh giá được khả năng chuẩn độ riêng từng nấc hay không, từ đó có thể đánh giá sơ bộ mức độ chênh lệch về độ lớn giữa các HSCB. Điều này có ý nghĩa rất quan trọng khi cần xác định HSCB của những axit mới chưa có số liệu công bố.

5. KẾT LUẬN

Phương pháp chuẩn độ điện thế theo hai kĩ thuật chuẩn độ khác nhau đã được áp dụng có hiệu quả để tính HSCB của các axit. Từ kết quả xác định HSCB của Glu và axit oxalic cho thấy: để xác định HSCB nấc 1 của các axit có phản ứng nội phân tử như các amino axit và HSCB của axit có $pK_a < 2$ thì cần thiết phải sử dụng *kỹ thuật chuẩn độ hỗn hợp*, vì việc cho thêm axit mạnh vào dung dịch axit nghiên cứu để: i) tạo được hệ nghiên cứu có chứa cân bằng liên quan tới HSCB cần xác định; ii) làm giảm độ điện li của axit nghiên cứu, làm tăng đệm năng của hệ, sẽ làm giảm sai số thực nghiệm; iii) làm giảm pH của hệ dẫn đến làm tăng số điểm

thực nghiệm khi xử lý thống kê, do đó sẽ tăng độ tin cậy của kết quả thu được.

Sự phù hợp giữa dự đoán lí thuyết (trên cơ sở phân tích đường cong chuẩn độ và tính tỉ số mol các chất phản ứng) với kết quả tính toán thực nghiệm (tính được các giá trị HSCB cũng như phần axit nghiên cứu bị trung hòa, được đặc trưng bởi đại lượng Q) là cơ sở để khẳng định sự hợp lí của kết quả nghiên cứu.

6. TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Trần Thế Ngà, Đào Thị Phương Diệp (2019), *Sử dụng định luật bảo toàn proton kết hợp với kết quả chuẩn độ điện thế để tính hằng số phân li của axit oxalic*, Tạp chí Hóa học, tập 57 (số 2E), tr. 348 – 352.
- [2]. Trần Thế Ngà, Nguyễn Thị Mai Phương, Đào Thị Phương Diệp (2017), *Xác định hằng số phân li của axit glutamic trong dung dịch nước bằng phương pháp chuẩn độ điện thế*, Kỷ yếu hội thảo khoa học Quốc tế - Phát triển năng lực sư phạm đội ngũ giáo viên khoa học tự nhiên đáp ứng yêu cầu đổi mới giáo dục phổ thông, tr. 685-692 (ISBN: 978-604-913-655-9).
- [3]. Nguyễn Tinh Dung (2005), *Hóa học phân tích 1. Cân bằng ion trong dung dịch*, Tái bản lần thứ 7, năm 2019, Nhà xuất bản Đại học Sư phạm Hà Nội, Hà Nội.
- [4]. Jonh A. D. (1999), *Lange's handbook of chemistry*, 15th, McGraw-Hill, New York.
- [5]. Tran The Nga, Dao Thi Phuong Diep (2019), *Determination of equilibrium constants of citric acid from the pH values of the potentiometric titration*, Vietnam Journal of Chemistry, Vol. 57 (No. 2E), pp. 311 – 315.
- [6]. Trần Thế Ngà, Đào Thị Phương Diệp (2019), *Xác định hằng số cân bằng của axit malic trong dung dịch nước ở 25°C bằng phương pháp chuẩn độ điện thế*, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 24 (Số 2), tr. 44 – 51.
- [7]. Kortum G., Vogel W and Andrussov K (1961), *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Butterworth & Co, Ltd., London.
- [8]. Serjeant E. P. and Dempsey B., (1979), *Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Pergamon, Oxford.